

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-267613

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 01 B 13/34				
C 01 G 25/00				
45/00				
			C 04 B 35/ 00	A J
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁) 最終頁に続く				

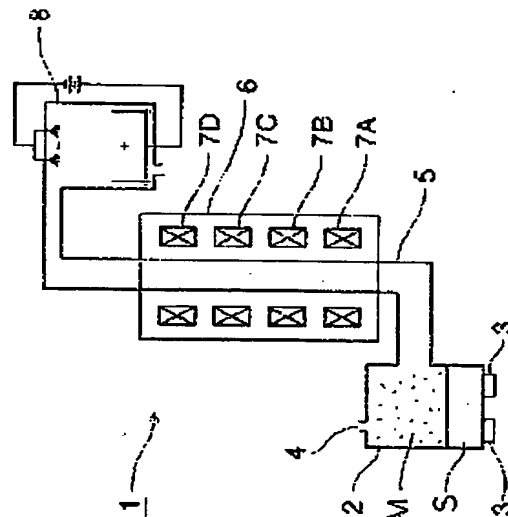
(21) 出願番号	特願平6-82399	(71) 出願人	000173522 財団法人ファインセラミックスセンター 愛知県名古屋市中熱田区大野2丁目4番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月28日	(72) 発明者	小寺 隆徳 兵庫県明石市大久保町高丘6丁目3の3番地
		(72) 発明者	福井 武久 愛知県大府市共和町6丁目28番地の3 (メーブルタウン SAKANO 1-C)
		(72) 発明者	山田 達也 愛知県春日井市六軒屋町字東丸田43番地の38
		(74) 代理人	弁理士 岡田 英彦 (外2名)

(54) 【発明の名称】 微細複合セラミックス粉末の製造方法、製造装置、該セラミックス粉末及び該セラミックス粉末を電極材料とする固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池の電気特性を向上させることができる電極材料用の微細複合セラミックス粉末を提供する。

【構成】  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、及び  $\text{SrCO}_3$  の硝酸、過酸化水素水の原料溶液 I 及び 8 モル % の Y S Z ソル原料溶液 II を等モル % の割合で混合した原料混合液 S を製造装置 1 の霧化室 2 内に入れ、超音波振動子 3、3 を用いて、平均粒径 10  $\mu\text{m}$  の微細なミスト M を作成した。ガス流入口 4 からキャリアガスとして空気を 3 cm / s の速度で流入することにより、150 °C に予熱されたミスト M は霧化室 2 と連通し、ミスト M が移動する順に加熱ゾーン 7 A (200 °C)、7 B (450 °C)、7 C (800 °C)、7 D (1000 °C) が配置されている電気炉 6 内へ続く石英管 5 内部を移動する。加熱ゾーン 7 A 及び 7 B においてミスト M を乾燥させた後に加熱ゾーン 7 C、7 D において熱分解させたミスト M を電気集塵器 8 により冷却、捕集し、得られた粉末を 1000 °C にて 4 時間仮焼した後、軽く解きはくして砕くことにより空気極材料に適した微細複合セラミックス粉末を得た。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二種類以上の材料が混合された溶液をミスト化し、このミストを前記材料が熱分解する温度よりも低い温度にて乾燥する第一工程及びこの第一工程に続いて前記材料を熱分解する第二工程を有することを特徴とする微細複合セラミックス粉末の製造方法。

【請求項2】 二種類以上の材料が混合された溶液をミスト化する手段及びこのミストを移動させる手段及び前記ミストの移動通路を有し、前記移動通路の長手方向に複数個の熱発生手段が配置されていることを特徴とする微細複合セラミックス粉末の製造装置。

【請求項3】 請求項1に記載の製造方法により製造される微細複合セラミックス粉末であって、二種類以上の材料から生じた二種類以上の一次粒子と、これらの二種類以上の一次粒子が略均一に分散した状態で集合して生成された中実で球形の二次粒子とを有することを特徴とする微細複合セラミックス粉末。

【請求項4】 請求項3に記載の微細複合セラミックス粉末を電極材料としたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は微細複合セラミックス粉末の製造方法、製造装置、微細複合セラミックス粉末及び前記微細複合セラミックス粉末を電極材料としたことを特徴とする固体電解質型燃料電池（以下、SOFCとも記載する）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 微細複合セラミックス粉末では二種類以上の材料の一次粒子が混合状態にて集まり二次粒子を形成している。この微細複合セラミックス粉末の従来の製造方法としては、二種類以上の材料の粗い粉末を粉碎機を用いてより細かく粉碎し、得られた二種類以上の材料の粉碎物をボールミルで攪拌混合し、仮焼、粉碎する方法や二種類以上の材料粉末を溶液化し、その液滴を加熱炉中に飛散させ、熱分解し、仮焼後粉碎して、微細な二次粒子とする滴下熱分解法等がある。これらの従来の製造方法により得られる微細複合セラミックス粉末の中にはSOFCの電極材料に使用されているものがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし従来の製造方法により得られる二次粒子は、材料の粒子である一次粒子が凝集して形成される塊状物を機械的に粉碎して製造されるため、得られる二次粒子は不定形状であり、球形状のものが得られ難かった。そして、従来の製造方法により得られるセラミックス粉末をSOFCの電極材料に使用した場合、その電気的性質が不十分であった。そこで本発明の課題は複数材料の一次粒子が集合して形成される球形状の中実な二次粒子である微細複合セラミックス粉末、その粉末の製造に適した製造方法、その粉末の製

造方法に適した製造装置及びこの微細複合セラミックス粉末を電極材料とした固体電解質型燃料電池を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題解決のために請求項1に記載の微細複合セラミックス粉末の製造方法は、二種類以上の材料が混合された溶液をミスト化し、このミストを前記材料が熱分解する温度よりも低い温度にて乾燥する第一工程及びこの第一工程に続いて前記材料を熱分解する第二工程を有することを特徴とする。また請求項2に記載の微細複合セラミックス粉末の製造装置は二種類以上の材料が混合された溶液をミスト化する手段及びこのミストを移動させる手段及び前記ミストの移動通路を有し、前記移動通路の長手方向に複数個の熱発生手段が配置されていることを特徴とする。そして請求項3に記載の微細複合セラミックス粉末は請求項1に記載の製造方法により製造される微細複合セラミックス粉末であって、二種類以上の材料から生じた二種類以上の一次粒子と、これらの二種類以上の一次粒子が略均一に分散した状態で集合して生成された中実で球形の二次粒子とを有することを特徴とする。また請求項4に記載の固体電解質型燃料電池は、請求項3に記載の微細複合セラミックス粉末を電極材料としたことを特徴とする。

【0005】 前記材料が混合された溶液は任意の材料を任意の溶媒に溶かして得られる溶液又はゾル又は溶液及びゾルの混合溶液を意味し、例えばSOFCの空気極に使用する粉末の材料としては、La、Sr、Mnのイオンを含む水溶液及びYSZ（イットリアを用いて安定化した酸化ジルコニウム）又はPSZ（部分安定化酸化ジルコニウム）が挙げられる。イットリア以外の例は酸化カルシウムを用いて安定化した酸化ジルコニウムも使用できる。又はLa、Mnのイオンを含む水溶液及びYSZ又はPSZの組み合わせ、又はLa、Coのイオンを含む水溶液及びYSZ又はPSZの組み合わせが挙げられる。そしてSOFCの燃料極に使用する粉末の材料としては、例えば、上記のYSZ又はPSZとNiの塩の組み合わせ又はYSZ又はPSZとNiの塩及びMgの塩の組み合わせが挙げられる。これらの材料を溶解し、溶液またはゾルとするために使用する溶媒は有機又は無機のアルカリまたは酸の水溶液、水等、材料を溶解し、溶液またはゾルとすることのできる種々の適切な溶媒を使用できる。一般にゾルとは液体を分散媒とし固体を分散粒子とするコロイドのことで、分散粒子が普通の光学顕微鏡では認められないが、原子或いは低分子よりは大きい粒子として分散しているものを言うが、本発明におけるゾルはこれに限るものではなく、光学顕微鏡で認められる粒子を含むもの、あるいは超微粒子を水などの液体と混合して懸濁したスラリーであって、容易には沈殿物を生じないものであっても良く、これらを含めた広い意味でのゾルとする。またSOFCの電解質に使用する

る粉末の材料としては、例えば、上記のYSZ又はPSZ及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はMgOの組み合わせが挙げられる。これらの材料は適切な量を選ぶことができ、任意の材料を任意の組み合わせで使用することにより種々の組成の微細複合セラミックス粉末を得ることができる。

【0006】前記熱分解とは酸化等の化学変化及び／又は非晶質を結晶化することを意味し、結晶化したことは各材料のX線回折のピークが分離せず、一本化することにより確認することができる。

【0007】前記材料の粒子から生じた一次粒子とは材料の粒子から酸化等の化学変化及び／又は、結晶化等の物理的变化を経て得られた粒子であり、前記二次粒子はこの一次粒子が集まって形成されている粒子である。この二次粒子が中実であるとは、二次粒子内部にも一次粒子が集まって存在している状態を意味する。

【0008】前記電極とは燃料極及び／又は空気極を意味し、燃料極及び空気極の両極が請求項3に記載の微細複合セラミックス粉末を電極材料としているSOFC、燃料極又は空気極の片方のみが請求項3に記載の微細複合セラミックス粉末を電極材料としているSOFCの両方の場合を含む。

【0009】

【作用】請求項1に記載の微細複合セラミックス粉末の製造方法によると、図1に示されるようにミストMは球形であり、この一個のミストM中に二種類以上の材料の粒子P1、P2が良好に分散して存在する。ミストMを乾燥する第一工程により、ミストMの表面から水分又は揮発成分が蒸発し、二種類以上の材料の粒子は元のミストMよりも径の小さい粒子R内に良好に分散し存在すると思われる。そして、この第一工程の後に第二工程で材料を加熱することにより、材料の粒子P1、P2は熱分解され、粒子Rはさらに径が小さくなり、熱分解した二種類以上の材料の一次粒子P1及びP2が良好に分散した球形であり中実の二次粒子Tとなると思われる。

【0010】また請求項2に記載の微細複合セラミックス粉末の製造装置によると、二種類以上の材料溶液をミスト化する手段により、材料溶液のミストを得て、これをミストを移動させる手段によりミストの移動通路を移動させる。この移動通路はその長手方向に複数個の熱発生手段が配置されているので、ミストの移動通路の入り口に近い方の熱発生手段の温度を材料が熱分解する温度よりも低い温度にてミストを乾燥する温度とし、ミストの移動通路の入り口から遠い方の他の熱発生手段の温度を材料が熱分解する温度とすることにより、請求項1に記載の微細複合セラミックス粉末の製造方法を容易に実施することができる。

【0011】そして請求項3に記載の微細複合セラミックス粉末によると、請求項1に記載の製造方法により、従来の不定形な二次粒子とは異なる球形の二次粒子が容

易に得られ、二次粒子が球形であることから、従来の微細複合セラミックス粉末とは異なる性質を有する微細複合セラミックス粉末とされる。また請求項4に記載の固体電解質型燃料電池によると、請求項3に記載の微細複合セラミックス粉末を電極材料とするので、球形の二次粒子同志の接触部位は不定形状の微粒子同志の接触部位よりもより大きいことから、内部抵抗が低減されと考えられる。また二次粒子は材料溶液から生じた二種類以上の一次粒子が略均一に分散した状態で集合して生成された中実の粒子であることから良好な電気特性が期待される。

【0012】

【実施例】

実施例1

空気極に使用する微細複合セラミックス粉末の製造。  
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.72g、MnO<sub>2</sub> 8.64g及びSrCO<sub>3</sub> 2.657gの粉末を純水10ミリリットル中に混合し、さらに濃硝酸100ミリリットルを混合し、さらに過酸化水素水100ミリリットルを混合し、150℃～200℃にて1時間攪拌し、材料溶液Iを得た。材料溶液IIとしては8モル%のYSZゾル63.4gを使用した。上記の材料溶液I及び材料溶液IIを混合し、純水を加えて、全量を1リットルとし、これを混合攪拌して得られる材料混合液Sを得た。図2に示される微細複合セラミックス粉末の製造装置1を用いてこの材料混合液Sから後述のように微細複合セラミックス粉末を製造した。製造装置1は図2に示されるように、霧化室2、霧化室2と連通するミストの移動通路である石英管5、この石英管5が一定の長さをもってその内部を通る電気炉6及び電気炉6から伸長された石英管5に連続される電気集塵器8を有する。霧化室2の下方には材料溶液をミスト化する手段である超音波振動子3、3が設置され、霧化室2の上部にはガス流入口4が設置され、このガス流入口4からキャリアーガスを流入することによりミストを移動させる手段が実現される。霧化室2及び電気集塵器8の内部の温度は図示しない温度調節器により調節可能とされている。電気炉6には石英管5の左右の相対位置に各一個の電気熱発生装置が設置された加熱ゾーンが四個、石英管5の長さ方向に等間隔に設置されている。石英管5の長さは115cmであり、直径は40mmである。これらの四組の加熱ゾーンを霧化室2からのミストMが移動する順に加熱ゾーン7A、7B、7C、7Dとする。

【0013】材料混合液Sを霧化室2内に入れ、超音波振動子3、3を作動させて、微細なミストMを作成した。このミストMの粒径は1μm～20μm、平均粒径は10μmであった。このミストMを霧化室2内において100℃に予熱した。次に霧化室2の上部のガス流入口4からキャリアーガスとして空気を3cm/sの速度で流入することにより、予熱されたミストMは霧化室2と連通

(4)

特開平7-267613

5

5

する石英管5内部を移動し、電気炉6内の石英管5へ移動する。

【0014】電気炉6内の加熱ゾーン7A及び加熱ゾーン7Bの熱源の温度を各々200℃及び450℃とすることにより最初は穏やかにミストMを加熱し、ミストMを乾燥させた。そして加熱ゾーン7Cの熱源の温度を材料が熱分解する温度である800℃とし、加熱ゾーン7Dの熱源の温度は1000℃とすることにより、乾燥させた後にミストMを熱分解させた。加熱ゾーン7A、7B、7C、7Dを順に移動し、乾燥後に熱分解されたミストMは粉末とされ、この粉末はキャリアガスにより石英管5内を電気炉6外へさらに移動し、電気集塵器8により冷却され、捕集される。ミストMが露化室2から石英管5内を移動し、捕集されるまでに要する時間は約30秒であった。このように捕集された粉末を1000℃にて4時間仮焼し、再結晶化した後、軽く解きほぐして砕くことにより本例の空気極に使用する微細複合セラミックス粉末を得た。

【0015】上記の微細複合セラミックス粉末の微構造を走査型電子顕微鏡（以下SEMと記載する）及びエネルギー分散型X線分析装置（以下EDXと記載する）を用いて観察した。図3は仮焼前の粉末のSEM写真、図4は仮焼後の粉末のSEM写真（倍率1万倍）、図5は仮焼後の粉末のSEM写真（倍率6万倍）である。図3ないし図5に示されるように、50nm〜200nmの直径を有する一次粒子が集って形成された直径0.1μm〜数μm、平均粒子径約0.5μm〜0.8μmの二次粒子が得られた。これらの一次粒子はEDXの結果から（La, Sr, Mn, O）及びYSZであり、これらの一次粒子は微粒子内に均一に高分散して、中実な二次粒子を形成していることがわかった。またレーザー回折散乱による方法で、仮焼後の粉末の二次粒子の直径及び個数を測定した。その結果を図6に示す。図6中、棒グラフは一定の平均の直径を有する粒子の個数の%を示し、線グラフは二次粒子の累計個数の%を示している。左側の縦軸は粒子の累計個数の%を示し、左側の縦軸は粒子の個数の%を示し、横軸は粒子の直径（数値単位μm）を示している。図6に示されるように粒径は正規分布を示し、かつ非常に狭い範囲に分布している。例えば平均粒子径0.5μmの場合90%粒子径は1.15μmであった。

#### 【0016】実施例2

燃料極に使用する微細複合セラミックス粉末の製造。

Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O 49.74g及びMg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O 10.72gを純水1リットルに溶解し、原料溶液Iを作成した。原料溶液IIとしては8モル%のYSZゾル37.75gを使用した。これらの原料溶液I及び原料溶液IIを混合し、純水を加えて、全量を1リットルとし、これを混合攪拌して得られる原料混合液Sを図1に示される製造装置1の

露化室2内に入れ、以後は実施例1と同様にミストMを作成し、このミストMを最初は穏やかに加熱することにより乾燥させた後にミストMを急速に熱分解温度とすることにより、ミストMを熱分解させた。そして実施例1と同様に電気集塵器8により冷却、捕集された粉末を仮焼、解砕し、本例の燃料極に使用する微細複合セラミックス粉末を得た。本実施例により得られた微細複合セラミックス粉末を実施例1と同様にSEM及びEDXにより調べた。その結果、実施例1で得られた微細複合セラミックス粉末と同様に50nm〜200nmの直径を有する（Ni, Mg）O及びYSZの二種類の一次粒子が集って形成された直径0.1μm〜数μm、平均粒子径約0.5μm〜0.8μmの中実な二次粒子が得られた。これらの二種類の一次粒子は二次粒子内に均一に高分散して、中実な二次粒子を形成していることがわかった。また実施例1と同様にレーザー回折散乱による方法で、仮焼後の粉末の粒子の直径及び個数を測定したところ、実施例1と同様に平均粒子径約0.5μm〜0.8μmの微粒子が得られ、粒度も非常に狭い範囲に分布していた。

#### 【0017】実施例3

実施例1及び実施例2にて得られた微細複合セラミックス粉末を用いて、以下の様に固体電解質型燃料電池用の電極を作成した。実施例2で得られた微細複合セラミックス粉末2gにバインダーとしてポリエチレングリコール0.6g及び分散剤としてエタノール6gを添加し、アルミナ自動乳鉢で約15分間混合し、エタノールを蒸発させた後、8モル%YSZペレット（直径13mm、厚さ1mm）上にスクリーン（#（メッシュ）200）印刷し、これを1400℃、2時間の条件で焼き付けた。この場合の燃料極肉厚は15μmであった。次に実施例1で得られた微細複合セラミックス粉末2gにバインダーとしてポリエチレングリコール0.6g及び分散剤としてエタノール6gを添加し、アルミナ自動乳鉢で約15分間混合し、エタノールを蒸発させた後、YSZペレットの裏面にスクリーン（#（メッシュ）200）印刷し、これを1200℃、4時間の条件で焼き付け、空気極とした。最後に参照極を1000℃、2時間の条件で焼き付け、本例の性能評価セルを得た。焼き付けの際の昇温条件は全て200℃/hとした。

#### 【0018】比較例1

実施例1と同じ原料溶液I及び原料溶液IIを同様に混合し、純水で1リットルとし、混合攪拌して得られる原料混合液Sを図1に示される製造装置1を使用し、加熱ゾーン7Aの温度を700℃及び7Bの温度を800℃、加熱ゾーン7Cの温度を900℃及び7Dの温度を1000℃とした以外は実施例1と同条件でミスト化した原料混合液Sを熱分解し、微細複合セラミックス粉末を得た。この比較例1の粉末を実施例1と同様にSEM及びEDXにより調べた。図7は仮焼前の粉末のSEM写真、図8は仮

50

(5)

特開平7-267613

8

7  
焼後の粉末のSEM写真(倍率1万倍)である。図7及び図8に示されるように、二次粒子の径が実施例1で得られた粒子よりも大きい粒子が多数存在し、粒度も広い範囲に分布していた。図8においてこれらの大きい二次粒子が砕かれた状態及びEDXの結果から示されるようにこれらの大きい二次粒子は中空であった。この理由は図9に示されるように、ミストMを急激な温度勾配で加熱したことにより、ミストMの表面のみならず、ミストMの内部からも水分の蒸発が生じるため、ミストMの内部に存在した材料の粒子P1、P2がミストMの表面部分に集まり、固相の殻Kが生じるために中空の二次粒子KSが形成すると考えられる。

#### 【0019】比較例2

実施例1及び2と各々同じ原料溶液I及び原料溶液IIを各々実施例1及び2と同条件にて混合撹拌して得られる原料混合液を750℃に保った石英管中に約2ミリリットル/分の速度で滴下熱分解し、得られた各粉末を粗く粉砕した後に実施例1及び2と同条件にて各々仮焼し、粉砕してセラミックス粉末を得た。図10はこのセラミックス粉末のSEM写真(倍率1万倍)である。図10に示されるように、比較例2の粉末は実施例1の粉末(図3ないし図5参照)とは大きく構成が異なり、粒子形が球形ではなく、不定形であった。また実施例1と同様にレーザー回折散乱による方法で、仮焼後の粉末の粒子の直径及び個数を測定したところ、図11に示されるように実施例1の粉末よりも粒度はより大きく、かつ広い範囲に分布していた。この比較例2のセラミックス粉末を用いて実施例3と同様に比較例の性能評価セルを作成し、以下の試験例に使用した。

#### 【0020】試験例

本例の性能評価セル及び比較例2の性能評価セルの電気性能を比較するため以下の試験を行った。まず電流遮断法により、両者の電流密度200mA/cm<sup>2</sup>における空気極及び燃料極の抵抗分極を測定した。電解質の抵抗分極を別に測定し、空気極及び燃料極の各々の抵抗分極から電解質の抵抗分極の1/2を差し引くことにより、電解質の抵抗分極を除いた空気極及び燃料極の各々の電圧損失を得た。このようにして得られた空気極の電圧損失の結果を図12に、燃料極の電圧損失の結果を図13に示す。図12及び図13中、縦軸は電圧損失(数値単位mV)を示し、棒グラフAは比較例のセルについての結果であり、棒グラフBは本例のセルについての結果である。また棒グラフA、B中、白抜き部分は抵抗分極の値を示し、斜線部分は活性化分極の値を示している。図12及び図13に示されるように本発明の微細複合セラミックス粉末の製造方法により得られる電極の電圧損失は滴下熱分解法で得られるものに対し、減少し、特に図12に示されるように空気極の電圧損失の抵抗分極は大幅に減少した。

【0021】次に両セルについてガルバノスタットを用

いて定電流を取り出した際の電圧を測定することにより、電流密度と出力密度との関係を調べた。この結果を図14に示す。図14中、縦軸は出力密度(数値単位W/cm<sup>2</sup>)を示し、横軸は電流密度(数値単位mA/cm<sup>2</sup>)を示す。またグラフIは本例のセルについての、グラフIIは比較例のセルについての結果を各々示している。図14に示されるように滴下熱分解法で得られる比較例の電極では、セル(電解質8モル%YSZ 1mm<sup>2</sup>)の出力密度は電流密度500mA/cm<sup>2</sup>で、0.24W/cm<sup>2</sup>となり、それ以後はほぼ一定になる傾向にあるのに対し、本発明の微細複合セラミックス粉末の製造方法により得られる本例の電極を用いた場合の出力密度は電流密度500mA/cm<sup>2</sup>で、0.3W/cm<sup>2</sup>を越え、さらに増加する傾向にあった。

【0022】以上の試験例に示されるように実施例1及び実施例2の微細複合セラミックス粉末を電極材料としたSOF Cの電極はその内部抵抗が減少し、電気特性を向上させることができた。又、本例の微細複合セラミックス粉末は個々の二次粒子内で各材料原子の一次粒子が略均一に高分散しているためSOF Cを高温で長時間運転した場合に生ずる各原子の微粒子間の焼結による性能劣化を抑制することが可能である。

【0023】さらに燃料電池の電解質として、一般にはYSZが使用されており、強度不足のため、大型化の阻害要因となっているが、本発明方法により、YSZとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SiCと等の複合材を製造すると、高強度の電解質材料を得ることができる。

#### 【0024】

【発明の効果】請求項1に記載の微細複合セラミックス粉末の製造方法によると、ミストが球形状であり、このミストを乾燥後、熱分解することにより、球形状の二次粒子を有する微細複合セラミックス粉末を容易に製造することができる。請求項2に記載の微細複合セラミックス粉末の製造装置によると、請求項1に記載の微細複合セラミックス粉末の製造方法を容易に実施できる。請求項3に記載の微細複合セラミックス粉末によると、従来の製造方法によっては得られ難かった球形状の二次粒子が得られる。従って、触媒、燃料電池電極等の新しい材料が提供される。請求項3に記載の固体電解質型燃料電池によると、従来の固体電解質型燃料電池よりも電気特性を向上させることができるので、高い発電効率を有する将来の新しい電池である燃料電池の実用化に大きく貢献する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の微細複合セラミックス粉末の製造過程の説明図である。

【図2】実施例1における微細複合セラミックス粉末の製造装置の説明図である。

【図3】実施例1の微細複合セラミックス粉末の電子顕微鏡写真である。

50

【図4】である。実施例1の微細複合セラミックス粉末の電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例1の微細複合セラミックス粉末の電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例1の微細複合セラミックス粉末の粒度分布図である。

【図7】比較例1の微細複合セラミックス粉末の電子顕微鏡写真である。

【図8】比較例1の微細複合セラミックス粉末の電子顕微鏡写真である。

【図9】比較例1の微細複合セラミックス粉末の製造過程の説明図である。

【図10】比較例2の微細複合セラミックス粉末の電子顕微鏡写真である。

【図11】比較例2の微細複合セラミックス粉末の粒度分布図である。

【図12】実施例3と比較例のセルの空気極における電圧損失比較図である。

\*【図13】実施例3と比較例のセルの燃料極における電圧損失比較図である。

【図14】実施例3と比較例のセルの電流密度と出力密度の関係図である。

【符号の説明】

1 製造装置

2 霧化室

3 超音波振動子

4 ガス流入口

10 5 石英管

6 電気炉

7 A、7 B、7 C、7 D 加熱ゾーン

8 電気集塵器

M ミスト

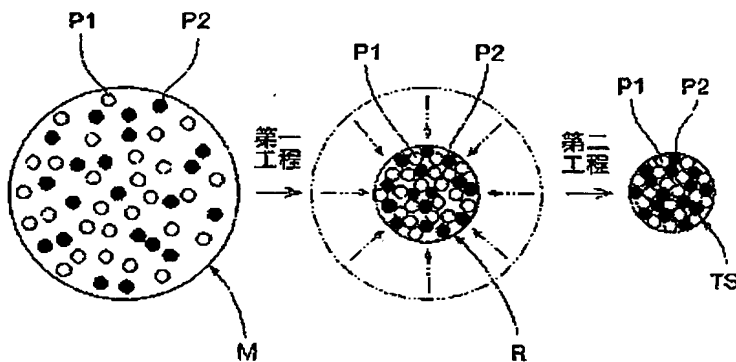
S 原料混合液

P 1 材料の粒子

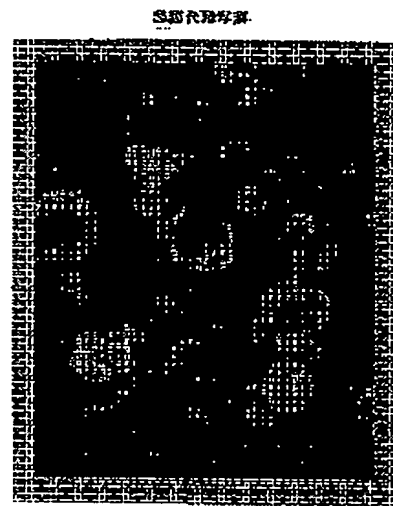
P 2 材料の粒子

T S 中実の二次粒子

【図1】

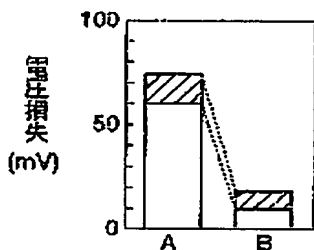


【図8】

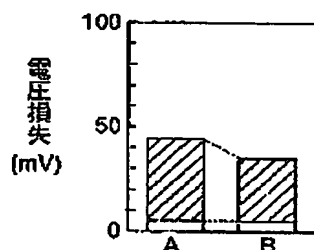


写真

【図12】

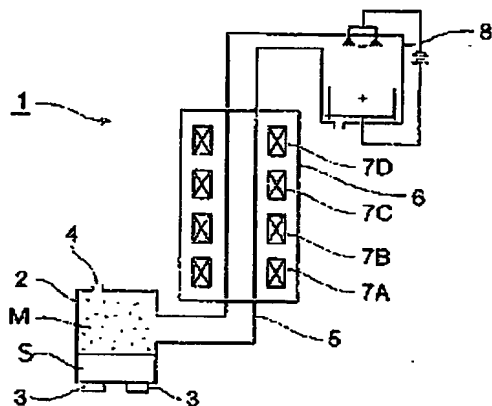


【図13】



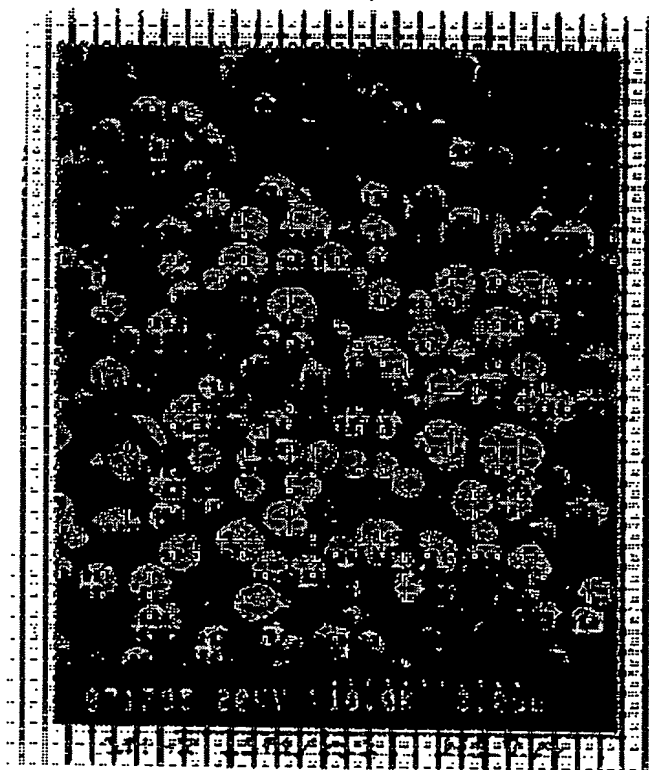
BEST AVAILABLE COPY

【図2】



【図3】

画面代用写真



【図10】

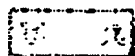
画面代用写真



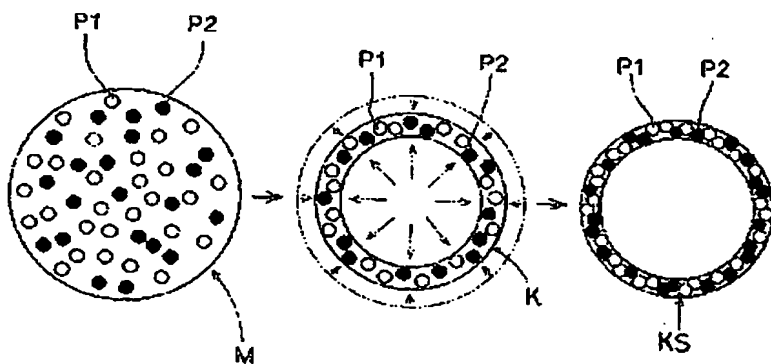
BEST AVAILABLE COPY

【図4】

図面代用写真



【図9】

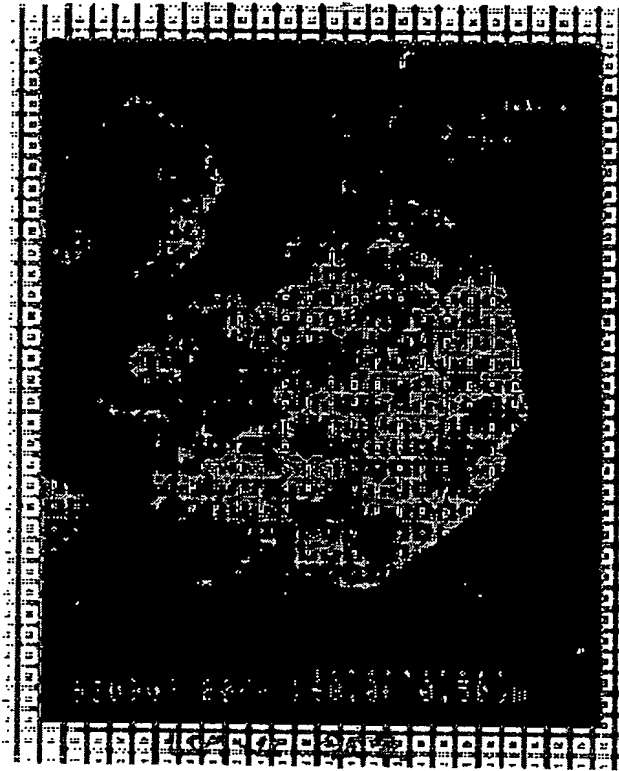


BEST AVAILABLE COPY

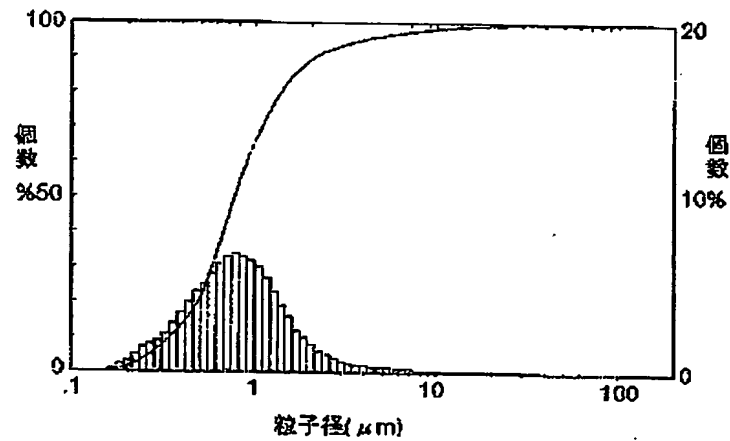


【図5】

顕微鏡写真



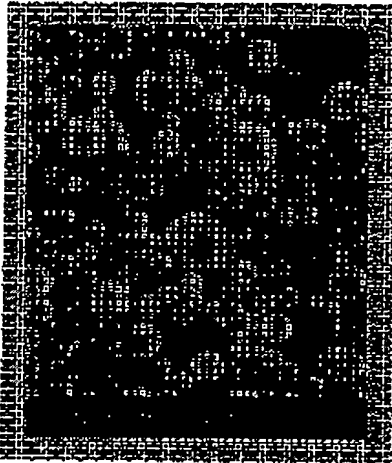
【図6】



BEST AVAILABLE COPY

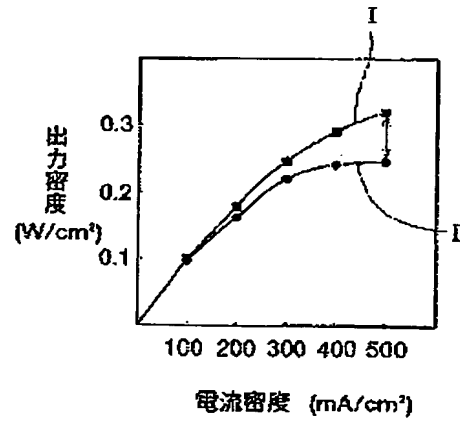
【図7】

順向化解字器

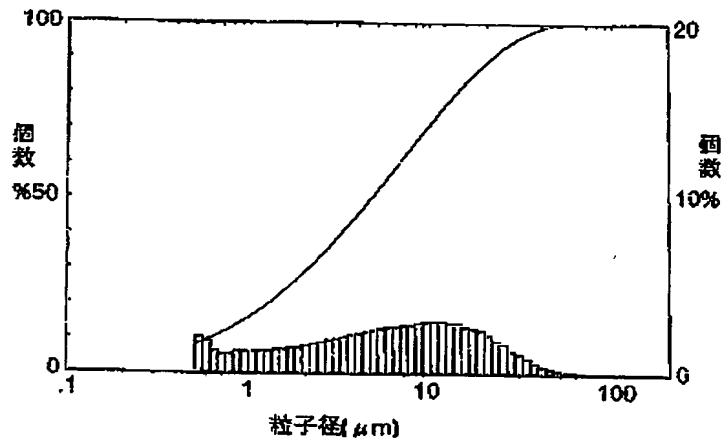


25 正

【図14】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.°

C 0 4 B 35/626

35/495

H 0 1 M 4/48

4/85

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

T

BEST AVAILABLE COPY